

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
29. Januar 2004 (29.01.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/009526 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/36,
B01J 35/10, 23/46, 21/06

Recklinghausen (DE), BROCKSIEN, Frank [DE/DE];
Danzigerstrasse 10, 48249 Dülmen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/006002

(74) Gemeinsamer Vertreter: OXENO OLEFIN-
CHEMIE GMBH; Intellecutal Property Management,
Patente-Marken, Bau 1042- PB 15, 45764 Marl (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:

7. Juni 2003 (07.06.2003)

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(30) Angaben zur Priorität:
102 32 868.4 19. Juli 2002 (19.07.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,
PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): OXENO OLEFINCHEMIE GMBH [DE/DE];
Paul-Baumann-Strasse 1, 45772 Marl (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GRASS, Michael
[DE/DE]; Mosskamp 21 b, 45721 Haltern am See (DE).
KAIZIK, Alfred [DE/DE]; Gendorfer Strasse 30, 45772
Marl (DE). BÜSCHKEN, Wilfried [DE/DE]; Rosenkamp
10, 45721 Haltern am See (DE). TUCHLENSKI,
Axel [DE/DE]; Siepenstrasse 7, 45478 Mülheim (DE).
MASCHMEYER, Dietrich [DE/DE]; Wickingstrasse
5 a, 45657 Recklinghausen (DE). GAUDSCHUN,
Kurt-Alfred [DE/DE]; Rheinlandstrasse 12, 45665

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.



WO 2004/009526 A1

(54) Title: MICROPOROUS CATALYST AND METHOD FOR HYDROGENATING AROMATIC COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: FEINPORIGER KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR HYDRIERUNG VON AROMATISCHEN VER-
BINDUNGEN

(57) Abstract: The invention relates to the hydrogenation of aromatic compounds, especially the production of alicyclic polycarboxylic acids or the esters thereof by means of ring hydrogenation of the corresponding aromatic polycarboxylic acids or the esters thereof, and to catalysts suitable for the same.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, insbesondere die Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Ester durch Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäuren oder deren Ester, sowie hierfür geeignete Katalysatoren.

Feinporiger Katalysator und Verfahren zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen

Die Erfindung betrifft die Hydrierung von aromatischen Verbindungen, insbesondere die Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Ester durch Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäuren oder deren Ester, sowie hierfür geeignete feinporige Katalysatoren.

Alicyclische Polycarbonsäureester, wie beispielsweise die Ester der Cyclohexan-1,2-dicarbonsäure, werden als Schmierölkomponente und als Hilfsmittel bei der Metallverarbeitung eingesetzt. Weiterhin finden sie als Weichmacher für Polyolefine und für PVC Verwendung.

Für die Weichmachung von PVC werden überwiegend Ester der Phthalsäure, wie beispielweise Dibutyl-, Dioctyl-, Dinonyl- oder Didecylester, verwendet. Da über die Verwendung dieser Phthalate in letzter Zeit zunehmend kontrovers diskutiert wird, könnte deren Einsatz in Kunststoffen eingeschränkt werden. Alicyclische Polycarbonsäureester, von denen einige in der Literatur bereits als Weichmacher für Kunststoffe beschrieben sind, könnten dann als geeignete Ersatzstoffe zur Verfügung stehen.

In den meisten Fällen ist der wirtschaftlichste Weg zur Herstellung von alicyclischen Polycarbonsäureestern die Kernhydrierung der entsprechenden aromatischen Polycarbonsäureester, beispielsweise der o. g. Phthalate. Es sind hierzu bereits einige Verfahren bekannt:

In US 5 286 898 und US 5 319 129 werden Verfahren beschrieben, mit denen Dimethylterephthalat an geträgeren Pd-Katalysatoren, die mit Ni, Pt und/oder Ru dotiert sind, bei Temperaturen größer oder gleich 140 °C und einem Druck zwischen 50 und 170 bar zum entsprechenden Hexahydrodimethylterephthalat hydriert werden kann.

US 3 027 398 offenbart die Hydrierung von Dimethylterephthalat an geträgeren Ru-Katalysatoren bei 110 bis 140 °C und 35 bis 105 bar.

In DE 28 23 165 werden aromatische Carbonsäureester an geträgeren Ni, Ru, Rh und/oder Pd-Katalysatoren zu den entsprechenden alicyclischen Carbonsäureestern bei 70 bis 250 °C und 30

bis 200 bar hydriert. Dabei wird ein makroporöser Träger mit einer mittleren Porengröße von 70 nm und einer BET-Oberfläche von ca. 30 m²/g eingesetzt.

In WO 99/32427 und WO 00/78704 werden Verfahren zur Hydrierung von 5 Benzolpolycarbonsäureestern zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen offen gelegt. Dabei werden Trägerkatalysatoren eingesetzt, die ein Metall der VIII. Nebengruppe alleine oder zusammen mit mindestens einem Metall der I. oder VII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten und Makroporen aufweisen. Als bevorzugtes Metall der VIII. Nebengruppe wird Ruthenium eingesetzt. Zur Hydrierung werden drei verschiedene Katalysatortypen 10 eingesetzt, die sich im Wesentlichen durch ihre mittleren Poredurchmesser und ihre BET-Oberflächen unterscheiden.

Katalysator I: mittlerer Poredurchmesser größer 50 nm und BET-Oberfläche kleiner 30 m²/g

15 Katalysator II: mittlerer Poredurchmesser 5 bis 20 nm und BET-Oberfläche größer 50 m²/g

Katalysator III: mittlerer Poredurchmesser größer 100 nm und BET-Oberfläche kleiner 15 m²/g

Neben dem Poredurchmesser wird das durch Poren eines bestimmten Durchmessers gebildete 20 Porenvolumen angegeben. Die bei der Herstellung von Katalysator II eingesetzten Trägermaterialien weisen eine Porenverteilung auf, bei der ca. 5 bis ca. 50 % des Porenvolumens von Makroporen (Durchmesser ca. 50 nm bis 10.000 nm) und ca. 70 – ca. 90 % des Porenvolumens von Mesoporen (Durchmesser ca. 2 bis 50 nm) auf. Der mittlere Poredurchmesser liegt zwischen ca. 5 und 20 nm.

25 Die Aktivität und Selektivität von Hydrierkatalysatoren hängt von deren Oberflächeneigenschaften wie Porengröße, BET-Oberfläche oder Oberflächenkonzentration der aktiven Metalle ab.

30 Die für die Kernhydrierung von aromatischen Carbonsäuren oder deren Ester eingesetzten Katalysatoren sollten eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit ermöglichen, nur einen geringen Anteil an Nebenprodukten generieren und eine lange Standzeit aufweisen.

Nun ist ein Katalysator in einem kontinuierlich betriebenen Verfahren mechanischen, thermischen und chemischen Belastungen ausgesetzt, die die Porengröße bzw. die BET-Oberfläche verändern und damit die Aktivität und Selektivität dieses Katalysators herabsetzen.

5 So ist an vielen Katalysatoren neben der mechanischen Abrasion ein Vergrößern der Porenvolumina und Durchmesser durch Säurefraß zu beobachten.

Aromatische Polycarbonsäureester enthalten häufig geringe Mengen an Carbonsäuren, zusätzlich entstehen während der Kernhydrierung von Estern Säurespuren. Partialester von 10 Polycarbonsäuren oder Polycarbonsäuren als solche sind aufgrund ihrer Struktur acide. Daher sollte ein für ein kontinuierliches Verfahren geeigneter Hydriertkatalysator auch bei höheren Temperaturen unter den Hydrierbedingungen gegen Säure beständig sein.

Weiterhin sind die Oberflächeneigenschaften der Katalysatoren für deren Reaktivität 15 verantwortlich. Die bekannten Katalysatoren sind hier noch verbesserungsfähig.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass Katalysatoren, die mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten und aus einem Trägermaterial mit einem mittleren Poredurchmesser von 2 bis 50 nm und einer engen Porenverteilung mit 20 feinporiger Oberflächenstruktur bestehen, aromatische Carbonsäuren und/oder deren Ester (Voll- oder Partialester) in hoher Selektivität und Raum-Zeit-Ausbeute ohne nennenswerte Nebenreaktionen zu den entsprechenden alicyclischen Polycarbonsäuren oder deren Estern hydrieren.

25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Katalysator zur Hydrierung aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf oder in einem Trägermaterial enthält, wobei das Trägermaterial einen mittleren Poredurchmesser von 2 bis 50 nm aufweist und dass über 91 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Poren mit einem 30 Durchmesser von kleiner 50 nm entfällt.

Katalysatoren dieser Art können besonders zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen verwendet werden. Ein Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen

Verbindungen mit Wasserstoff-haltigen Gasen an einem Katalysator, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems auf oder in einem Trägermaterial enthält, wobei dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 2 bis 50 nm aufweist und über 91 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Poren mit einem Durchmesser von kleiner 50 nm entfällt, ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Die Katalysatoren können prinzipiell jedes Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthalten. Vorzugsweise werden als Aktivmetalle Platin, Rhodium, Palladium, Kobalt, Nickel oder Ruthenium oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren davon eingesetzt, wobei insbesondere Ruthenium als Aktivmetall eingesetzt wird.

Neben den bereits genannten Metallen kann zusätzlich mindestens ein Metall der ersten und/oder siebten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente in den Katalysatoren enthalten sein. Bevorzugt wird Rhenium und/oder Kupfer eingesetzt.

Der Gehalt der Aktivmetalle, d. h. der Metalle der ersten und/oder siebten und/oder achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente beträgt im Allgemeinen 0,1 bis 30 Massen-%. Der Edelmetallgehalt, d. h. der Metalle der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und der fünften oder sechsten Periode, z. B. Palladium, Ruthenium, berechnet als Metall liegt im Bereich von 0,1 bis 10 Massen-%, insbesondere im Bereich von 0,8 bis 5 Massen-%, ganz besonders zwischen 1 und 3 Massen-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden Trägermaterialien mit einem mittleren Porendurchmesser, der im Bereich von 2 bis 50 nm liegt, verwendet. (Die Bestimmung des mittleren Porendurchmesser erfolgt durch Hg-Porosimetrie, insbesondere nach DIN 66133.)

Bei den eingesetzten Trägermaterialien kann zwischen Mikroporen (Porendurchmesser kleiner 2 nm), Mesoporen (Porendurchmesser 2 bis 50 nm) und Makroporen (Porendurchmesser größer 50 nm) unterschieden werden. So sind hinsichtlich der Porenart Trägermaterialien mit folgenden Porenkombinationen einsetzbar:

- a) nur Mesoporen

- b) Mikroporen und Mesoporen
- c) Mesoporen und Makroporen
- d) Mikroporen und Mesoporen und Makroporen
- e) Mikroporen und Makroporen

5

Entscheidend für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, dass unabhängig von der Porengrößenverteilung der mittlere Porendurchmesser des Trägermaterials zwischen 2 und 50 nm liegt. Vorzugsweise beträgt der mittlere Porendurchmesser 5 bis 24 nm, ganz besonders bevorzugt 10 bis 19 nm.

10

Die spezifische Oberfläche des Trägers (bestimmt nach dem BET-Verfahren durch Stickstoff-Adsorption, gemäß DIN 66 131 beträgt 1-350 m²/g, bevorzugt 1-200 m²/g, besonders bevorzugt 1-100 m²/g, insbesondere 10-90 m²/g bzw. 50-80 m²/g bzw. 1-40 m²/g.

15

In einer speziellen Ausführung der Erfindung werden zur Herstellung der Katalysatoren Trägermaterialien verwendet, bei denen über 95 %, insbesondere über 97 % des Gesamtporenvolumens auf Mikro- und Mesoporen, d. h. Poren mit einem Durchmesser von 2 bis 50 nm, entfällt.

20

Das Gesamtporenvolumen des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt 0,25 bis 0,50 ml/g, insbesondere 0,28 bis 0,43 ml/g.

25

Als Träger für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden Feststoffe eingesetzt, deren mittlere Porendurchmesser und deren spezifische Oberfläche in den oben genannten Bereichen liegen. Als Träger können beispielsweise folgende Stoffe verwendet werden: Aktivkohle, Siliciumcarbid, Aluminiumoxid, Siliciumoxid, Alumosilikat, Titandioxid, Zirkoniumdioxid, Magnesiumoxid und/oder Zinkoxid oder deren Gemische. Zusätzlich können diese Trägermaterialien Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und/oder Schwefel enthalten.

30

Als Ausgangsmaterial für die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird vorzugsweise ein Titanhydroxid (Metatitansäure) verwendet. Metatitansäure wird als Zwischenprodukt bei der TiO₂-Herstellung nach dem klassischen Sulfatverfahren durch

Aufschluß von Ilmenit mit Schwefelsäure gewonnen (s. Ullmann's Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Bd. 18 (1979), S. 574 ff).

Die Schwefelsäure-haltige Metatitansäure wird nach weitgehender Entfernung der Schwefelsäure und Waschen mit entsalztem Wasser sowie partieller Peptisierung mit 5 Salpetersäure durch Calcinieren bei 490 bis 530 °C in ein Titandioxid vom Anatas-Typ überführt.

Die Entfernung der Schwefelsäure kann durch Neutralisation mit Ammoniak oder Alkalilaugen und anschließender Wasserwäsche erfolgen. Eine andere Möglichkeit der Entsäuerung besteht 10 darin, dass die Schwefelsäure-haltige Metatitansäure mit wasserlöslichen Bariumsalzen, wie beispielsweise Bariumnitrat, Bariumchlorid, Bariumcarbonat, umgesetzt und mit Wasser gewaschen wird. In diesem Falle wird ein Titandioxid erhalten, das Bariumsalze und gegebenenfalls geringe Mengen an Schwefelsäure bzw. Sulfat enthält.

15 Das so erhaltene Material wird zu den gewünschten Teilchengrößen aufgemahlen und abgesiebt. Das calcinierte TiO_2 -Pulver und/oder TiO_2 -Pulvergemische werden unter Zusatz von Wasser und Plastifizierhilfsmittel in einer Mischvorrichtung, wie z. B. in einem Kneter oder Rührer, homogenisiert und in einem Formgebungsapparat, wie z. B. in einem Extruder oder einer Tablettiermaschine, zu Formkörpern gewünschter Gestalt, wie Strängen oder Tabletten, 20 geformt. Durch anschließendes Trocknen bei 80-120 °C und Calcinieren bei 450-550 °C wird der fertige TiO_2 -Träger mit erfindungsgemäßer Porenstruktur hergestellt. Für die Verbesserung der mechanischen Festigkeit der TiO_2 -Träger ist es vorteilhaft, wie in DE 44 19 974 beschrieben, für die Träger-Herstellung ein TiO_2 -Pulvergemisch aus mindestens zwei Pulvern unterschiedlicher Teilchengrößenverteilung zu verwenden.

25 Bei den bevorzugt verwendeten Titandioxid-Trägern, die mit Bariumsalzen modifiziert wurden, liegt der Bariumgehalt zwischen 1,0 und 4,0 Massen-%. Der Gehalt an „freiem“ Sulfat kann 1,0 - 5,5 Massen-% betragen. Unter freiem Sulfat wird Schwefel, berechnet als Sulfat der Oxidationsstufe 6 verstanden, der nicht als Bariumsulfat vorliegt. Freies Sulfat kann z. B. nach oxidativer Behandlung des Katalysatormaterials in wässriger Lösung durch Titration bestimmt 30 werden, da hier Bariumsulfat als sehr schwerlösliches Salz nicht mitbestimmt wird.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können durch Auftragen mindestens eines Metalls der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und gegebenenfalls mindestens eines

Metalls der ersten und/oder siebten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf einem geeigneten Träger erhalten werden. Es ist auch möglich, die Aktivmetalle und den Träger gleichzeitig herzustellen, d. h. einen Vollkatalysator einzusetzen.

- 5 Die Auftragung kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. wässrigen Rutheniumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze der ersten, siebten oder achten Nebengruppe des Periodensystems eignen sich die Nitrate, Nitrosynitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetone, Chlorokomplexe, Nitritokomplexe oder 10 Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate und Nitrosynitrate bevorzugt sind.

Bei Katalysatoren, die neben dem Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente noch weitere Metalle als Aktivmetall aufgetragen enthalten, können die Metallsalze 15 bzw. Metallsalzlösungen gleichzeitig oder nacheinander aufgebracht werden.

Die mit Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen von 80 bis 150 °C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen von 200 bis 600 °C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator 20 nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der Aktivkomponenten aufgebracht werden, ist dabei frei wählbar.

Optional kann die Aufbringung der Aktivkomponenten, Trocknung und Calcinierung in einem Arbeitsgang erfolgen, beispielsweise durch Aufsprühen einer wässrigen Metallsalzlösung auf 25 den Träger bei Temperaturen über 200 °C.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren werden zweckmäßig in eine Form gebracht, die bei der Hydrierung einen geringen Strömungswiderstand bietet, wie beispielsweise Tabletten, Zylinder, Strangextrudate oder Ringe. Die Formgebung kann dabei wahlweise an verschiedenen Stellen 30 der Katalysatorherstellung erfolgen.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung in flüssiger Phase oder in der Gasphase

durchgeführt. Die Hydrierung kann an suspendierten oder stückigen im Festbett angeordneten Katalysatoren kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird eine kontinuierliche Hydrierung an einem im Festbett angeordnetem Katalysator, bei dem sich unter Reaktionsbedingungen die Produkt/Eduktphase 5 hauptsächlich im flüssigen Zustand befindet, bevorzugt.

Wenn die Hydrierung kontinuierlich an einem im Festbett angeordneten Katalysator durchgeführt wird, ist es zweckmäßig, den Katalysator vor der Hydrierung in die aktive Form zu überführen. Dies kann durch Reduktion des Katalysators mit Wasserstoff-haltigen Gasen 10 nach einem Temperaturprogramm erfolgen. Dabei kann die Reduktion gegebenenfalls in Gegenwart einer flüssigen Phase, die über den Katalysator rieselt, durchgeführt werden. Als flüssige Phase kann dabei ein Lösemittel oder das Hydrierprodukt eingesetzt werden.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können unterschiedliche Verfahrensvarianten gewählt 15 werden. Es kann adiabatisch, polytrop oder praktisch isotherm, d. h. mit einem Temperaturanstieg von typischerweise kleiner als 10 °C, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Im letzteren Falle kann man alle Reaktoren, zweckmäßig Rohrreaktoren, adiabatisch oder praktisch isotherm sowie einen oder mehrere adiabatisch und die anderen praktisch 20 isotherm betreiben. Weiterhin ist es möglich, die aromatischen Verbindungen im geraden Durchgang oder unter Produktrückführung zu hydrieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird bevorzugt in der Flüssig/Gas-Mischphase oder Flüssigphase in Dreiphasenreaktoren im Gleichstrom durchgeführt, wobei das Hydriergas in an sich bekannter Weise im flüssigen Edukt/Produktstrom verteilt wird. Im Interesse einer 25 gleichmäßigen Flüssigkeitsverteilung, einer verbesserten Reaktionswärmeabfuhr und einer hohen Raum-Zeit-Ausbeute werden die Reaktoren vorzugsweise mit hohen Flüssigkeitsbelastungen von 15 bis 120, insbesondere von 25 bis 80 m³ pro m² Querschnitt des leeren Reaktors und Stunde betrieben. Wird ein Reaktor im geraden Durchgang betrieben, so kann die spezifische Katalysatorbelastung (LHSV) Werte zwischen 0,1 und 10 h⁻¹ annehmen.

30 Die Hydrierung kann in Ab- oder vorzugsweise in Anwesenheit eines Lösungsmittels durchgeführt werden. Als Lösemittel können alle Flüssigkeiten eingesetzt werden, die mit dem

Edukt und Produkt eine homogene Lösung bilden, sich unter Hydrierbedingungen inert verhalten und sich leicht vom Produkt abtrennen lassen. Das Lösemittel kann auch ein Gemisch mehrerer Stoffe sein und gegebenenfalls Wasser enthalten.

5 Beispielsweise können folgende Stoffe als Lösemittel eingesetzt werden:

Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise Tetrahydrofuran oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest 1 bis 13 Kohlenstoffatome aufweist.

Bevorzugt verwendbare Alkohole sind Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, n-Pentanol, 2-

10 Ethylhexanol, Nonanole, technische Nonanolgemische, Decanol, technische Decanolgemische, Tridecanole.

Bei Einsatz von Alkoholen als Lösemittel kann es zweckmäßig sein, denjenigen Alkohol oder dasjenige Alkoholgemisch zu verwenden, das bei der Verseifung des Produkts entstehen 15 würde. Dadurch würde die Nebenproduktbildung durch Umesterung ausgeschlossen. Ein weiteres bevorzugtes Lösemittel ist das Hydrierprodukt selbst.

Durch die Verwendung eines Lösemittels kann die Aromatenkonzentration im Reaktorzulauf begrenzt werden, wodurch eine bessere Temperaturkontrolle im Reaktor erreicht werden kann.

20 Dies kann eine Minimierung von Nebenreaktionen und somit eine Erhöhung der Produktausbeute zur Folge haben. Bevorzugt liegt der Aromatengehalt im Reaktorzulauf zwischen 1 und 35 %, insbesondere zwischen 5 und 25 %. Der gewünschte Konzentrationsbereich kann bei Reaktoren, die in Schlaufenfahrweise betrieben werden, durch das Kreislaufverhältnis (Mengenverhältnis von rückgeführten Hydrieraustrag zu Edukt) 25 eingestellt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird in einem Druckbereich von 3 bis 300 bar, insbesondere zwischen 15 und 200 bar, ganz besonders zwischen 50 und 200 bar durchgeführt. Die Hydriertemperaturen liegen zwischen 50 und 250, insbesondere zwischen 100 und 200 °C.

30 Als Hydriergase können beliebige Wasserstoff-haltige Gasgemische, die keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften wie beispielsweise Kohlenmonoxid oder Schwefelwasserstoff

enthalten, eingesetzt werden. Die Verwendung von Inertgasen ist optional, bevorzugt wird Wasserstoff in einer Reinheit von größer 95 %, insbesondere größer 98 % eingesetzt. Inertgasbestandteile können beispielsweise Stickstoff oder Methan sein.

- 5 Die einzelnen Reaktoren können mit Frisch-Wasserstoff beschickt werden. Um den Wasserstoffverbrauch und die mit dem Abgas bedingten Austragsverluste zu minimieren, ist es jedoch zweckmäßig, das Abgas eines Reaktors als Hydriergas eines anderen Reaktors zu verwenden. Beispielsweise ist es bei einem Verfahren, das in zwei hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt wird, vorteilhaft, Frisch-Wasserstoff in den zweiten Reaktor einzuspeisen und das Abgas des zweiten Reaktors in den ersten Reaktor zu leiten. In diesem Falle strömen Einsatzstoff und Hydriergas in entgegengesetzter Reihenfolge durch die Reaktoren. Es ist zweckmäßig, den Wasserstoffüberschuss bezogen auf die stöchiometrisch notwendige Menge unter 30 %, insbesondere unter 10 %, ganz besonders unter 5 % zu halten.
- 10
- 15 Werden Octyl- oder Nonylphthalate oder deren Gemische zu den entsprechenden 1,2-Cyclohexanddicarbonsäureestern umgesetzt, so wird die Hydrierung vorzugsweise in der Flüssig/Gas-Mischphase oder Flüssigphase in zwei hintereinandergeschalteten Reaktoren durchgeführt. Dabei wird der erste Reaktor in Schlaufenfahrweise betrieben, d. h., dass ein Teil des Hydrieraustrags des ersten Reaktors zusammen mit Frisch-Edukt auf den Kopf des ersten Reaktors geleitet wird. Der andere Teil des Austrags des ersten Reaktors wird in einem zweiten Reaktor im geraden Durchgang hydriert. Es ist auch möglich, anstelle eines großen Schlaufenreaktors mehrere kleinere Schlaufenreaktoren, die in Reihe oder parallel angeordnet sind, zu verwenden. Ebenso ist es möglich, anstatt eines großen Reaktors, der im geraden Durchgang durchströmt wird, mehrere Reaktoren, die in Reihe oder parallel miteinander verschaltet sind, zu betreiben. Bevorzugt wird jedoch nur ein Schlaufenreaktor und nur ein Reaktor, der im geraden Durchgang betrieben wird, verwendet. Im erfindungsgemäßen Verfahren wird die Hydrierung von Octyl-, Nonyl-, Decyl- oder Dodecylphthalaten vorzugsweise unter folgenden Bedingungen durchgeführt:
- 20
- 25
- 30 Die Konzentration dieser Phthalate am Eintritt des ersten Reaktors (Schlaufenreaktor) liegt zwischen 1 und 30 Massen-%, bevorzugt zwischen 2 und 10 Massen-%, ganz besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 Massen-%.

Im Hydrieraustrag des ersten Reaktors liegt die Konzentration der Phthalate zwischen 0,5 und 20 Massen-%, insbesondere zwischen 1 und 10 Massen-%.

Die spezifische Katalysatorbelastung (LHSV, Liter Frisch-Edukt je Liter Katalysator je Stunde) 5 im Schlaufenreaktor beträgt 0,1 bis 5, h^{-1} insbesondere 0,5 bis 3 h^{-1} .

Die Oberflächenbelastung im Schlaufenreaktor liegt im Bereich von 10 bis 100 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 40 bis 60 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{h}$.

10 Die durchschnittlichen Hydriertemperaturen im Schlaufenreaktor sind 60 bis 150 °C, insbesondere 70 bis 120 °C.

Der Hydrierdruck im Schlaufenreaktor beträgt 25 bis 200, insbesondere 80 bis 110 bar

15 Im Austrag des zweiten Reaktors ist die Konzentration an Edukt kleiner als 0,3 Massen-%, insbesondere kleiner als 0,1 Massen-%, ganz besonders kleiner als 0,05 Massen-%.

Die spezifische Katalysatorbelastung im zweiten Reaktor (Liter Nonylphthalat je Liter 20 Katalysator je Stunde) beträgt 1 bis 20 h^{-1} , insbesondere 2 bis 10 h^{-1} .

Im zweiten Reaktor liegt die durchschnittliche Temperatur zwischen 60 und 150 °C, insbesondere 70 und 120 °C.

25 Der Hydrierdruck im zweiten Reaktor beträgt 25 bis 200 bar, insbesondere 80 bis 110 bar.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können aromatische Verbindungen, wie aromatische Poly- und/oder Monocarbonsäuren oder deren Derivate, insbesondere deren Alkylester zu den entsprechenden alicyclischen Polycarbonsäureverbindungen umgesetzt werden. Dabei können sowohl Vollester als auch Partialester hydriert werden. Unter Vollester wird eine Verbindung 30 verstanden, bei der alle Säuregruppen verestert sind. Partialester sind Verbindungen mit mindestens einer freien Säuregruppe (oder ggf. einer Anhydridgruppe) und mindestens einer Estergruppe.

Werden im erfindungsgemäßen Verfahren Polycarbonsäureester eingesetzt, so enthalten diese bevorzugt 2, 3 oder 4 Esterfunktionen.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten aromatischen Verbindungen bzw. 5 Polycarbonsäureester sind bevorzugt Benzol-, Diphenyl-, Naphthalin- und/oder Anthracenpolycarbonsäuren, deren Anhydride und/oder die entsprechenden Ester. Die so erhaltenen alicyclischen Polycarbonsäuren bzw. deren Derivate bestehen aus einem oder mehreren, ggf. durch eine C-C-Bindung verknüpfte oder ankondensierte C₆-Ringen.

10 Die Alkoholkomponente der eingesetzten Carbonsäureester besteht bevorzugt aus verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Cycloalkyl- oder Alkoxyalkylgruppen mit 1 - 25 Kohlenstoffatomen. Diese können in einem Molekül eines Polycarbonsäureesters gleich oder unterschiedlich sein, d. h. sie können gleiche oder verschiedene Isomeren oder Kettenlängen 15 besitzen. Selbstverständlich können auch Isomere bezüglich des Substitutionsmusters des aromatischen Systems in Form eines Gemisches eingesetzt werden, z. B. ein Gemisch aus Phthalsäureester und Terephthalsäureester.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung der 1,2-; 1,3- oder 1,4-Benzoldicarbonsäureester, und/oder der 1,2,3-; 1,2,4- oder 20 1,3,5-Benzoltricarbonsäureester, d. h. es werden die Isomere der 1,2-; 1,3- oder 1,4-Cyclohexanddicarbonsäureester, oder der 1,2,3-; 1,3,5- oder 1,2,4-Cyclohexantricarbonsäureester erhalten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können beispielsweise Ester folgender aromatischer 25 Carbonsäuren eingesetzt werden: 1,2-Naphthalindicarbonsäure, 1,3-Naphthalindicarbonsäure, 1,4-Naphthalindicarbonsäure, 1,5-Naphthalindicarbonsäure, 1,6-Naphthalindicarbonsäure, 1,7-Naphthalindicarbonsäure, 1,8-Naphthalindicarbonsäure, Phthalsäure (Benzol-1,2-dicarbonsäure), Isophthalsäure (Benzol-1,3-dicarbonsäure), Terephthalsäure (Benzol-1,4-dicarbonsäure), Benzol-1,2,3-tricarbonsäure, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure (Trimellitsäure), 30 Benzol-1,3,5-tricarbonsäure (Trimesinsäure), Benzol-1,2,3,4-tetracarbonsäure. Weiterhin können Säuren eingesetzt werden, die aus den genannten Säuren durch Substitution eines oder mehrerer am aromatischen Kern gebundenen Wasserstoffatome durch Alkyl-, Cycloalkyl- oder

Alkoxyalkylgruppen entstehen.

Es ist möglich, Alkyl-, Cycloalkyl- sowie Alkoxyalkylester z. B. der oben genannten Säuren zu verwenden, wobei diese Reste unabhängig von einander 1 bis 25, insbesondere 3 bis 15, ganz 5 besonders 8 bis 13 C-Atome, insbesondere 9 C-Atome, umfassen. Diese Reste können linear oder verzweigt sein. Hat ein Einsatzprodukt mehr als eine Estergruppe, dann können diese Reste gleich oder verschieden sein.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können als Ester einer aromatischen Polycarbonsäure 10 beispielsweise folgende Verbindungen eingesetzt werden: Terephthalsäuremonomethylester, Terephthalsäuredimethylester, Terephthalsäurediethylester, Terephthalsäuredi-n-propylester, Terephthalsäuredibutylester, Terephthalsäurediisobutylester, Terephthalsäuredi-tert.-butylester, Terephthalsäuremonoglykolester, Terephthalsäurediglykolester, Terephthalsäure-n-octylester, Terephthalsäurediisooctylester, Terephthalsäuredi-2-ethylhexylester, Terephthalsäuredi-n-nonylester, Terephthalsäurediisoononylester, Terephthalsäuredi-n-decylester, Terephthalsäuredi-n-undecylester, Terephthalsäurediisodecylester, Terephthalsäurediisododecylester, Terephthalsäure-ditridecylester, Terephthalsäuredi-n-octadecylester, Terephthalsäurediiso-octadecylester, Terephthalsäuredi-n-eicosylester, Terephthalsäuremonocyclohexylester; Phthalsäuremonomethylester, Phthalsäuredimethylester, Phthalsäuredi-n-propylester, 20 Phthalsäuredi-n-butylester, Phthalsäurediisobutylester, Phthalsäuredi-tert.-butylester, Phthalsäuremonoglykolester, Phthalsäurediglykolester, Phthalsäuredi-n-octylester, Phthalsäurediisooctylester, Phthalsäuredi-2-ethylhexylester, Phthalsäuredi-n-nonylester, Phthalsäurediisoononylester, Phthalsäuredi-n-decylester, Phthalsäuredi-2-propylheptylester, Phthalsäurediisodecylester, Phthalsäuredi-n-undecylester, Phthalsäurediisoundecylester, 25 Phthalsäureditridecylester, Phthalsäuredi-n-octadecylester, Phthalsäurediisooctadecylester, Phthalsäuredi-n-eicosylester, Phthalsäuremonocyclohexylester; Phthalsäuredicyclohexylester, Isophthalsäuremonomethylester, Isophthalsäuredimethylester, Isophthalsäuredimethylester, Iso-phthalsäurediethylester, Isophthalsäuredi-n-propylester, Isophthalsäuredi-n-butylester, Iso-phthalsäurediisobutylester, Isophthalsäuredi-tert.-butylester, Isophthalsäuremonoglykolester. 30 Isophthalsäurediglykolester, Isophthalsäuredi-n-octylester, Isophthalsäurediisooctylester, Isophthalsäuredi-2-ethylhexylester, Isophthalsäuredi-n-nonylester, Isophthalsäuredi-isoononylester, Isophthalsäuredi-n-decylester, Isophthalsäurediisodecylester, Isophthalsäuredi-n-

undecylester, Isophthalsäurediisododecylester, Isophthalsäuredi-n-dodecylester, Isophthalsäureditridecylester, Isophthalsäuredi-n-octadecylester, Isophthalsäurediisoctadecylester, Isophthalsäuredi-n-eicosylester, Isophthalsäuremonocyclohexylester.

5 Das erfindungsgemäße Verfahren ist prinzipiell auch auf Benzoësäure und deren Ester anwendbar. Hierunter werden Benzoaten von Diolen, wie beispielsweise Glycoldibenzoat, Diethylenglycolbenzoat, Triethylenglycoldibenzoat oder Propylenglycoldibenzoat, auch Benzoësäurealkylester verstanden. Die Alkoholkomponente der Benzoësäurealkylester kann aus 1 bis 25, bevorzugt 8 bis 13 Kohlenstoffatom(en) bestehen. Die Alkohole können linear 10 oder verzweigt sein.

Es können auch Gemische aus zwei oder mehreren Polycarbonsäureestern eingesetzt werden. Solche Gemische können beispielsweise auf folgenden Wegen erhalten werden:

15 a) eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkohol derart partiell verestert, dass Voll- und Partialester nebeneinander vorliegen.

b) Ein Gemisch von mindestens zwei Polycarbonsäuren wird mit einem Alkohol verestert, wobei ein Gemisch von mindestens zwei Vollestern entsteht.

c) Eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkoholgemisch versetzt, wobei ein entsprechendes Gemisch der Vollester entstehen kann.

20 d) Eine Polycarbonsäure wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.

e) Ein Gemisch von mindestens zwei Carbonsäuren wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.

f) Ein Gemisch aus mindestens zwei Polycarbonsäuren wird mit einem Alkoholgemisch partiell verestert.

25 Bei den Umsetzungen a) bis f) können an Stelle der Polycarbonsäuren auch die entsprechenden Anhydride eingesetzt werden.

Großtechnisch werden aromatische Ester, insbesondere die Vollester auf Weg c) häufig aus Alkoholgemischen hergestellt.

Entsprechende Alkoholgemische sind beispielsweise:

30 C₅-Alkoholgemische, hergestellt aus linearen Butenen durch Hydroformylierung und anschließender Hydrierung;

C₅-Alkoholgemische, hergestellt aus Butengemischen, die lineare Butene und Isobuten

enthalten, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

C_6 -Alkoholgemische, hergestellt aus einem Penten oder aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Pentenen, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

5 C_7 -Alkoholgemische, hergestellt aus Triethylen oder Dipropen oder einem Hexenisomer oder einem sonstigen Gemisch von Hexenisomeren, durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung;

C_8 -Alkoholgemische, wie 2-Ethylhexanol (2 Isomere), hergestellt durch Aldolkondensation von n-Butyraldehyd und anschließende Hydrierung;

10 C_9 -Alkoholgemische, hergestellt aus C_4 -Olefinen durch Dimerisierung, Hydroformylierung und Hydrierung. Dabei kann zur Herstellung der C_9 -Alkohole von Isobuten oder von einem Gemisch linearer Butene oder von Gemischen mit linearen Butenen und Isobuten ausgegangen werden. Die C_4 -Olefine können mit Hilfe unterschiedlicher Katalysatoren dimerisiert werden, wie beispielsweise Protonensäuren, Zeolithe, metallorganische Nickelverbindungen oder feste nickelhaltige Kontakte. Die Hydroformylierung der C_8 -Olefin gemische kann mit Hilfe von 15 Rhodium- oder Kobaltkatalysatoren erfolgen. Es gibt daher ein Vielzahl von technischen C_9 -Alkoholgemischen.

C_{10} -Alkoholgemische, hergestellt aus Tripropyle durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung; 2-Propylheptanol (2 Isomere), hergestellt durch Aldolkondensation von Valeraldehyd und anschließende Hydrierung;

20 C_{10} -Alkoholgemische, hergestellt aus einem Gemisch von mindestens zwei C_5 -Aldehyden durch Aldolkondensation und anschließende Hydrierung;

C_{13} -Alkoholgemische, hergestellt aus Hexaethylen, Tetrapropylen oder Tributen durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung.

25 Weitere Alkoholgemische können durch Hydroformylierung und anschließende Hydrierung aus Olefinen bzw. Olefin gemischen gewonnen werden, die beispielsweise bei Fischer-Tropsch-Synthesen, bei Dehydrierungen von Kohlenwasserstoffen, Metathesereaktionen, beim Polygasverfahren oder anderen technischen Prozessen anfallen.

Darüber hinaus können auch Olefin gemische mit Olefinen unterschiedlicher C-Zahlen für die 30 Herstellung von Alkoholgemischen eingesetzt werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können alle Estergemische, hergestellt aus aromatischen

Polycarbonsäuren und den oben genannten Alkoholgemischen, eingesetzt werden. Erfindungsgemäß werden bevorzugt Ester, hergestellt aus Phthalsäure oder Phthalsäureanhydrid und einem Gemisch isomerer Alkohole mit 6 bis 13 C-Atomen, eingesetzt.

5

Beispiele für technische Phthalate, die im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden können, sind folgende Produkte mit den Handelsnamen:

Vestinol C (Di-n-butylphthalat) (CAS Nr.84-74-2); Vestinol IB (Di-i-butylphthalat) (CAS Nr. 84-69-5); Jayflex DINP (CAS Nr.68515-48-0); Jayflex DIDP (CAS Nr.68515-49-1); Palatinol 10 9P (68515-45-7), Vestinol 9 (CAS Nr. 28553-12-0); TOTM (CAS Nr. 3319-31-1); Linplast 68-TM , Palatinol N (CAS Nr. 28553-12-0); Jayflex DHP (CAS Nr. 68515-50-4); Jayflex DIOP (CAS Nr. 27554-26-3); Jayflex UDP (CAS Nr. 68515-47-9); Jayflex DIUP (CAS Nr. 85507-79-5); Jayflex DTDP (CAS Nr.68515-47-9); Jayflex L9P (CAS Nr. 68515-45-7); Jayflex L911P (CAS Nr. 68515-43-5); Jayflex L11P (CAS Nr. 3648-20-2); Witamol 110 (CAS Nr. 15 68515-51-5); Witamol 118 (Di-n-C8-C10-alkylphthalat) (CAS Nr.71662-46-9); Unimoll BB (CAS Nr. 85-68-7); Linplast 1012 BP (CAS Nr. 90193-92-3); Linplast 13XP (CAS Nr.27253-26-5); Linplast 610P (CAS Nr. 68515-51-5); Linplast 68 FP (CAS Nr. 68648-93-1); Linplast 812 HP (CAS Nr. 70693-30-0); Palatinol AH (CAS Nr. 117-81-7); Palatinol 711 (CAS Nr. 68515-42-4); Palatinol 911 (CAS Nr. 68515-43-5); Palatinol 11 (CAS Nr. 3648-20-2); 20 Palatinol Z (CAS Nr.26761-40-0); Palatinol DIPP (CAS Nr. 84777-06-0); Jayflex 77 (CAS Nr. 71888-89-6); Palatinol 10 P (CAS Nr. 53306-54-0); Vestinol AH (CAS Nr. 117-81-7).

Es sei darauf hingewiesen, dass bei der Kernhydrierung aromatischer Polycarbonsäuren bzw. ihrer Ester aus jedem eingesetzten Isomer mindestens zwei stereoisomere Hydrierprodukte entstehen können. Die Mengenverhältnisse der dabei entstandenen Stereoisomeren zueinander hängen vom verwendeten Katalysator und von den Hydrierbedingungen ab.

Alle Hydrierprodukte mit beliebigen Verhältnis(sen) der Stereoisomeren zueinander können ohne Auftrennung verwendet werden.

30

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester als Weichmacher in Kunststoffen. Bevorzugte

Kunststoffe sind PVC, Homo- und Copolymere auf Basis von Ethylen, Propylen, Butadien, Vinylacetat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Acrylaten, Acrylaten mit am Sauerstoffatom der Estergruppe gebundenen Alkylresten von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen mit einem bis zehn Kohlenstoffatome(n), Styrol, Acrylnitril, Homo- oder Copolymere von 5 cyclischen Olefinen.

Als Vertreter der obigen Gruppen seien beispielsweise folgende Kunststoffe genannt:

Polyacrylate mit gleichen oder verschiedenen Alkylresten mit 4 bis 8 C-Atomen, gebunden am Sauerstoffatom der Estergruppe, insbesondere mit dem n-Butyl-, n-Hexyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylrest und Isononylrest, Polymethacrylat, Polymethylmethacrylat, Methylacrylat-

10 Butylacrylat-Copolymere, Methylmethacrylat-Butylmethacrylat-Copolymere, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, chloriertes Polyethylen, Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, Ethylen-Propylen-Dien-Copolymere, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, Acrylnitril-Butadien-Kautschuk, Styrol-Butadien-Elastomere, Methylmethacrylat-Styrol-Butadien-Copolymere und/oder Nitrocellulose.

15

Darüber hinaus können die erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester zur Modifizierung von Kunststoffmischungen, beispielsweise der Mischung eines Polyolefins mit einem Polyamid, eingesetzt werden.

Gemische aus Kunststoffen und den erfindungsgemäß hergestellten alicyclischen 20 Polycarbonsäureestern sind ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Geeignete Kunststoffe sind die bereits genannten Verbindungen. Solche Gemische enthalten bevorzugt mindestens 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 20-80 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt 30-70 Gew.-% der alicyclischen Polycarbonsäureester.

Gemische aus Kunststoffen, insbesondere PVC, die einen oder mehrere der erfindungsgemäß 25 hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester enthalten, können beispielsweise in folgenden Produkten enthalten sein, bzw. zu deren Herstellung verwendet werden:

Gehäuse für Elektrogeräte, wie beispielsweise Küchengeräte, Computergehäuse, Gehäuse und Bauteile von Phono- und Fernsehgeräte, Rohrleitungen, Apparate, Kabel, Drahtummantelungen, Isolierbändern, Fensterprofilen, im Innenausbau, im Fahrzeug- und 30 Möbelbau, Plastisole, in Bodenbelägen, medizinische Artikel, Lebensmittelverpackungen, Dichtungen, Folien, Verbundfolien, Schallplatten, Kunstleder, Spielzeug, Verpackungsbehälter, Klebebandfolien, Bekleidung, Beschichtungen, als Fasern für Gewebe.

Neben den obengenannten Anwendungen können die erfundungsgemäß hergestellten alicyclischen Polycarbonsäureester als Schmierölkomponente, als Bestandteil von Kühlfüssigkeiten und Metallbearbeitungsflüssigkeiten verwendet werden. Ebenso können sie als Komponente in Farben, Lacken, Tinten und Klebstoffen eingesetzt werden.

5

Die folgenden Beispiele sollen die Erfundung erläutern, ohne deren Anwendungsbreite, die sich aus der Beschreibung und den Patentansprüchen ergibt, einzuschränken.

Beispiel 1

10 Herstellung eines Titandioxid-Trägers für einen erfundungsgemäßen Katalysator

Eine kommerziell erhältliche Metatitansäure (H_2TiO_3), eine wässrige Suspension, die formal 30 Massen-% Titandioxid und 11 Massen-% Schwefelsäure enthält, wurde mit Hilfe einer Filterpresse filtriert. Je 1 kg eingesetzte Suspension wurde der Filterkuchen mit 5000 g Wasser gewaschen. Der feuchte Filterkuchen hatte formal einen Gehalt von 41,5 Massen-% Titandioxid und von 5,3 Massen-% Schwefelsäure.

Zu einer Suspension von 3000 g Filterkuchen und 3500 g Wasser in einem 10 l-Rührkessel wurden bei Raumtemperatur 85 g Bariumnitrat gegeben. Durch die Zugabe des Bariumnitrats wurde ein Teil der Schwefelsäure zu Bariumsulfat umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Suspension filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wurde fünf Stunden lang bei 110 °C getrocknet und anschließend 3 Stunden lang bei 520 °C kalziniert. Dabei wird der Gehalt an „freiem Sulfat“ in Form von Schwefeltrioxid weiter reduziert.

Der erhaltene Feststoff enthielt formal 91,5 Massen-% Titandioxid, 5,5 Massen-% Bariumsulfat und 3,1 Massen-% freies Sulfat. Dieser Feststoff wurde zu zwei Pulvertypen aufgemahlt und die gewünschte Korngrößenfraktion ausgesiebt. Das eine Pulver bestand aus Teilchen mit Korngrößen von 1 bis 30 µm, das andere Pulver aus Teilchen mit Korngrößen von 20 bis 500 µm. Die beiden verschiedenen Pulvertypen wurden im Verhältnis 1/1 abgemischt. Zu je 1 kg Pulvergemisch wurden 13g Polyethylenoxid, Typ Polyoxid WSR 301, (Lieferfirma Union Carbide Corporation), 13 g Methylcellulose Culminal MPH C 50 (Lieferfirma Aqualon-Hercules GmbH), 70 g Gläsfasern, Typ 8031, (Lieferfirma Bayer AG), 70 g Ethylenglykol und 200 g Wasser gegeben. Das entstandene Gemenge wurde in einem Kneter homogenisiert und anschließend mit Hilfe eines Extruders in Strangextrudaten in Form eines Zylinders mit einem

Kreisdurchmesser von 1,5 mm und einer Länge von 4 bis 6 mm geformt. Die Strangextrudate wurden drei Stunden lang bei 80 °C getrocknet und anschließend fünf Stunden lang bei 450 °C kalziniert.

- 5 Die physikalischen Kenngrößen des nach Beispiel 1 hergestellten Trägers A für den erfindungsgemäßen Katalysator wurden in Tabelle 1 zusammengestellt. Als Vergleich wurden die Kenngrößen eines technisch häufig eingesetzten Trägers B, aus dem kein erfindungsgemäßer Katalysator hergestellt werden kann, aufgelistet.

Tabelle 1: Eigenschaften der verwendeten Träger

Material	BET-Oberfläche in g/m ² nach DIN 66131	mittlerer Porendurchmesser nach DIN 66133 (Nr. mm nach DIN 66133 Adsorption (Hg-Porosimetrie))	Gesamtporen- volumen in ml/g	Anteil der Makro- poren in %	Anteil des Porenvolumens der Makro- poren in %	Anteil des Porenvolumens der Makro- poren in %	Anteil des Hersteller oder zeichnung
A: TiO ₂	75	14,8	0,33	< 2	> 98	> 98	H 9063
B: α -Al ₂ O ₃ nicht erfindierisch	7	206,5	0,64	> 97	< 3	< 3	Axence SP 512

Das Gesamtporenvolumen wurde aus der Summe der Porenvolumina der Poren mit einem Poredurchmesser > 7,6 nm (bestimmt mit der Hg-Porosimetrie) und Poren mit einem Poredurchmesser < 7,6 nm (bestimmt mit der N₂-Adsorptionsmethode) ermittelt.

Beispiel 2 und 3**Herstellung der Hydrierkatalysatoren A und B**

Für die Herstellung von Hydrierkatalysatoren auf der Basis der in Tabelle 1 aufgeführten Träger, wurden die Träger zuerst bei 80 °C getrocknet. Nach der Trocknung wurden die Träger 5 mit einer wässrigen Ruthenium (III)-Nitrat-Lösung, die eine Konzentration von 0,8 Gew.-% Ruthenium enthielt, getränkt oder sprühgetrocknet.

Für die Tränkung des Trägers wurde die salpetersaure Ru-Lösung mit Wasser auf ein dem Porenvolumen des Trägers entsprechendes Volumen verdünnt.

10 Das Aufbringen der Ru-Lösung auf das Trägermaterial erfolgte durch Auftröpfen oder vorzugsweise durch gleichmäßiges Versprühen unter Umwälzung des Trägers. Nach der Trocknung bei 120 °C unter Stickstoff wurde der mit Ruthenium-Salz belegte Träger im Wasserstoff/Stickstoff-Gemisch (Verhältnis 1 : 9) bei 200 °C über 6 Stunden lang aktiviert 15 (reduziert).

Anmerkung: Die so hergestellten Katalysatoren wurden im folgenden Text mit dem gleichen Großbuchstaben wie der zugrundeliegende Träger bezeichnet, wobei in einer nachgestellten Klammer das Aktivmetall und dessen Gehalt angegeben wurde.

20 **Beispiele 3 – 6**
Die Hydrierversuche wurden nach folgender allgemeinen Vorschrift durchgeführt:
90,7 g des Katalysators wurden in einem Katalysatorkörbchen vorgelegt, in einem 1000 ml-Druckreaktor sorgfältig nach obiger Vorschrift im Wasserstoffstrom reduziert und dann mit 25 590 g flüssigem Diisononylphthalat (Vestinol 9, OXENO Olefinchemie GmbH) versetzt. Die Hydrierung des DINP erfolgte mit reinem Wasserstoff. Nach Hydrierung des Einsatzstoffes wurde der Reaktor entspannt und das Reaktionsgemisch mittels Gaschromatographie auf seinen Gehalt am Zielprodukt Cyclohexan-1,2-dicarbonsäurediisononylester (DINCH) analysiert. Der Umsatz an DINP lag danach stets über 99,9 %.

30 Die Versuchsbedingungen der Hydrierbeispiele und deren Ergebnisse wurde in Tabelle 2 zusammengefasst:

Tabelle 2: DINP-Hydrierung / Hydrierbeispiele

Hydrier- beispiele	Katalysator	Edukt	Druck in bar	Temperatur in °C	Reaktionszeit in Stunden	Gehalt an DINCH in %
3	A (1 % Ru)	DINP	200	80	2,5	99,4
4	A (1 % Ru)	DINP	200	100	1	99,3
5	A (1 % Ru)	DINP	50	120	0,8	99,6
6 Vergleichs- beispiel	B (1 % Ru)	DINP	200	80	20	99,4

Es kann somit gezeigt werden, dass der erfindungsgemäße Katalysator vom Typ A eine deutlich höhere Hydrieraktivität zeigt als Katalysator B.

Patentansprüche:

1. Katalysator zur Hydrierung aromatischer Verbindungen zu den entsprechenden alicyclischen Verbindungen, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf oder in einem Trägermaterial enthält,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 2 bis 50 nm aufweist und
dass über 91 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Poren mit einem Durchmesser von kleiner 50 nm entfällt.
- 10 2. Katalysator nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass die spezifische Oberfläche des Trägermaterials zwischen 1 und 350 m²/g beträgt.
- 15 3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial aus Titandioxid mit einem Gehalt von 1,0 bis 5,5 Massen-% an freiem Sulfat besteht.
- 20 4. Katalysator nach Anspruch 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial aus Titandioxid mit einem Gehalt von 1,0 bis 4,0 Massen-% Barium besteht.
- 25 5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der ersten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
- 30 6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der siebten Nebengruppe des

Periodensystems der Elemente enthält.

7. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von aromatischen Verbindungen mit Wasserstoffhaltigen Gasen an einem Katalysator, der mindestens ein Metall der achten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente auf oder in einem Trägermaterial enthält,
5 dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial einen mittleren Porendurchmesser von 2 bis 50 nm aufweist und
dass über 91 % des Gesamtporenvolumens der Trägermaterialien auf Poren mit einem Durchmesser von kleiner 50 nm entfällt.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet,
dass die spezifische Oberfläche des Trägermaterials zwischen 1 und 350 m²/g beträgt.
- 15 9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial aus Titandioxid mit einem Gehalt von 1,0 bis 5,5 Massen-% an freiem Sulfat besteht.
- 20 10. Verfahren nach Anspruch 7 bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Trägermaterial aus Titandioxid mit einem Gehalt von 1,0 bis 4,0 Massen-% Barium besteht.
- 25 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der ersten Nebengruppe des Periodensystems der Elemente enthält.
- 30 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator zusätzlich mindestens ein Metall der siebten Nebengruppe des

Periodensystems der Elemente enthält.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass als aromatische Verbindung Benzol-, Diphenyl-, Naphthalin-, Diphenyloxid- oder
5 Anthracencarbonsäure, deren Anhydride und/oder die entsprechenden Ester eingesetzt
werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13,
10 dadurch gekennzeichnet,
dass die Alkoholkomponenten der Carbonsäureester Alkoxyalkyl-, Cycloalkyl-, und/oder
Alkylgruppen mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, verzweigt oder unverzweigt, jeweils gleich
oder unterschiedlich sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06002

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/36 B01J35/10 B01J23/46 B01J21/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 99 32427 A (BREITSCHEIDEL BORIS ;HENKELMANN JOCHEN (DE); BASF AG (DE); PINKOS) 1 July 1999 (1999-07-01) cited in the application Katalysator 2 page 11, line 6 - line 28 page 9, line 11 - line 29 page 1, line 10 - line 24 page 16, line 31 -page 17, line 7	1,2,5-8, 11-14
X	US 5 558 766 A (GALIASSO ROBERT T ET AL) 24 September 1996 (1996-09-24) claim 1; example 8; tables XXIV,XXV	1,2,7,8
X	WO 02 43862 A (SHELL OIL CO) 6 June 2002 (2002-06-06) claim 1; examples 1,5; tables 1,2	1,2,7,8

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the International filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

Date of mailing of the International search report

1 October 2003

10/10/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Holzwarth, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/06002

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 422 960 A (SHIROTO YOSHIMI ET AL) 27 December 1983 (1983-12-27) column 32, line 66 -column 33, line 65; claim 1; examples 1-5; tables 3-1	1,2,7,8
A	DE 44 19 974 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21 March 1996 (1996-03-21) cited in the application	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/06002

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9932427	A 01-07-1999	DE 19756913 A1 DE 19832088 A1 AU 759882 B2 AU 2613399 A BR 9813786 A CA 2315223 A1 CN 1285815 T DE 29824628 U1 DE 59808306 D1 WO 9932427 A1 EP 1314714 A2 EP 1042273 A1 JP 2001526252 T US 6284917 B1 US 2002019559 A1 ZA 9811614 A	24-06-1999 20-01-2000 01-05-2003 12-07-1999 03-10-2000 01-07-1999 28-02-2001 29-11-2001 12-06-2003 01-07-1999 28-05-2003 11-10-2000 18-12-2001 04-09-2001 14-02-2002 19-06-2000
US 5558766	A 24-09-1996	US 5384297 A US 5254240 A US 5229347 A BR 9403893 A CA 2132995 A1 DE 69418558 D1 DE 69418558 T2 EP 0645186 A2 JP 7241472 A BR 9201717 A CA 2067947 A1 DE 69200609 D1 DE 69200609 T2 EP 0512835 A1 JP 3337715 B2 JP 5192575 A	24-01-1995 19-10-1993 20-07-1993 13-06-1995 29-03-1995 24-06-1999 16-09-1999 29-03-1995 19-09-1995 15-12-1992 09-11-1992 08-12-1994 09-03-1995 11-11-1992 21-10-2002 03-08-1993
WO 0243862	A 06-06-2002	US 6589908 B1 AU 2866102 A BR 0115598 A CA 2429944 A1 NO 20032396 A WO 0243862 A2 US 2003125198 A1	08-07-2003 11-06-2002 02-09-2003 06-06-2002 14-07-2003 06-06-2002 03-07-2003
US 4422960	A 27-12-1983	JP 1279714 C JP 56115638 A JP 60001056 B CA 1153750 A1 DE 3041676 A1 FR 2475931 A1 GB 2069363 A , B IT 1134471 B MX 171865 B MX 162469 A NL 8005913 A , C US 4444655 A	29-08-1985 10-09-1981 11-01-1985 13-09-1983 03-09-1981 21-08-1981 26-08-1981 13-08-1986 22-11-1993 13-05-1991 16-09-1981 24-04-1984
DE 4419974	A 21-03-1996	DE 4419974 A1 AT 407842 B AT 96895 A	21-03-1996 25-06-2001 15-11-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06002

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/36 B01J35/10 B01J23/46 B01J21/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 99 32427 A (BREITSCHEIDEL BORIS ;HENKELMANN JOCHEN (DE); BASF AG (DE); PINKOS) 1. Juli 1999 (1999-07-01) in der Anmeldung erwähnt Katalysator 2 Seite 11, Zeile 6 - Zeile 28 Seite 9, Zeile 11 - Zeile 29 Seite 1, Zeile 10 - Zeile 24 Seite 16, Zeile 31 -Seite 17, Zeile 7	1,2,5-8, 11-14
X	US 5 558 766 A (GALIASSO ROBERT T ET AL) 24. September 1996 (1996-09-24) Anspruch 1; Beispiel 8; Tabellen XXIV,XXV	1,2,7,8
X	WO 02 43862 A (SHELL OIL CO) 6. Juni 2002 (2002-06-06) Anspruch 1; Beispiele 1,5; Tabellen 1,2	1,2,7,8



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

1. Oktober 2003

10/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 91 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Holzwarth, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/06002

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 422 960 A (SHIROTO YOSHIMI ET AL) 27. Dezember 1983 (1983-12-27) Spalte 32, Zeile 66 -Spalte 33, Zeile 65; Anspruch 1; Beispiele 1-5; Tabellen 3-1	1,2,7,8
A	DE 44 19 974 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 21. März 1996 (1996-03-21) in der Anmeldung erwähnt	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen	
PCT/EP 03/06002	

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9932427	A	01-07-1999		DE 19756913 A1 DE 19832088 A1 AU 759882 B2 AU 2613399 A BR 9813786 A CA 2315223 A1 CN 1285815 T DE 29824628 U1 DE 59808306 D1 WO 9932427 A1 EP 1314714 A2 EP 1042273 A1 JP 2001526252 T US 6284917 B1 US 2002019559 A1 ZA 9811614 A	24-06-1999 20-01-2000 01-05-2003 12-07-1999 03-10-2000 01-07-1999 28-02-2001 29-11-2001 12-06-2003 01-07-1999 28-05-2003 11-10-2000 18-12-2001 04-09-2001 14-02-2002 19-06-2000
US 5558766	A	24-09-1996		US 5384297 A US 5254240 A US 5229347 A BR 9403893 A CA 2132995 A1 DE 69418558 D1 DE 69418558 T2 EP 0645186 A2 JP 7241472 A BR 9201717 A CA 2067947 A1 DE 69200609 D1 DE 69200609 T2 EP 0512835 A1 JP 3337715 B2 JP 5192575 A	24-01-1995 19-10-1993 20-07-1993 13-06-1995 29-03-1995 24-06-1999 16-09-1999 29-03-1995 19-09-1995 15-12-1992 09-11-1992 08-12-1994 09-03-1995 11-11-1992 21-10-2002 03-08-1993
WO 0243862	A	06-06-2002		US 6589908 B1 AU 2866102 A BR 0115598 A CA 2429944 A1 NO 20032396 A WO 0243862 A2 US 2003125198 A1	08-07-2003 11-06-2002 02-09-2003 06-06-2002 14-07-2003 06-06-2002 03-07-2003
US 4422960	A	27-12-1983		JP 1279714 C JP 56115638 A JP 60001056 B CA 1153750 A1 DE 3041676 A1 FR 2475931 A1 GB 2069363 A , B IT 1134471 B MX 171865 B MX 162469 A NL 8005913 A , C US 4444655 A	29-08-1985 10-09-1981 11-01-1985 13-09-1983 03-09-1981 21-08-1981 26-08-1981 13-08-1986 22-11-1993 13-05-1991 16-09-1981 24-04-1984
DE 4419974	A	21-03-1996		DE 4419974 A1 AT 407842 B AT 96895 A	21-03-1996 25-06-2001 15-11-2000